Ueber einige durch Einwirkung

der

Alkalien auf die entsprechenden Nitramine

erhaltene

Nitrophenole.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

genehmigt

von der philosophischen Facultät

der Universität Göttingen

von

Paul Wagner.

BERLIN 1874.

Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke).

Marienstr. 10.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544702_0068

Die Hydroxylderivate des Benzols und seiner Homologen haben stets das grösste Interesse für sich in Anspruch genommen.

Sie werden Phenole genannt und zeigen ein von den Alkoholen der Fettreihe wesentlich verschiedenes Verhalten, vor allen Dingen bei der Einwirkung oxydirender Agentien; denn erstens sind sie viel schwieriger oxydirbar und zweitens liefern sie weder Aldehyde noch Säuren, wie dies übrigens die Structur des Benzols gar nicht anders erwarten lässt.

Anders verhält es sich bei den Homologen des Benzols, wenn in denselben ein Wasserstoffatom durch die Hydroxylgruppe ersetzt werden soll; diese kann dann einestheils in den Benzolring, anderntheils in die Seitenkette CH_3 eintreten.

Im ersteren Falle würde eine dem Phenol homologe Verbindung entstehen, im letzteren dagegen eine Verbindung (Benzylalkohol), welche viele Eigenschaften mit den Alkoholen der Fettreihe gemeinsam hat, denn es entstehen aus ihr Aldehyde und Säuren, ferner giebt sie mit Phosphorchlorid, Phosphorbromid und Phosphorjodid das Benzylchlorid u. s. w.

Das Phenol wurde 1834 von Runge[1]) aus Steinkohlentheer dargestellt und Carbolsäure genannt. Rein erhalten wurde es zuerst von Laurent[2]) und erhielt von diesem den Namen Phenylhydrat, während Gerhardt[3]) es zuerst Phenol nannte. Aus dem Buchenholztheer hatte schon Reichenbach 1832 eine mit ähnlichen Eigenschaften begabte Substanz dargestellt, und wurden beide lange Zeit für identisch gehalten, bis neuere Untersuchungen ergaben, dass im Buchenholztheerkreosot zwar Phenol, jedoch nur in sehr geringen Mengen vorhanden ist.

Die Darstellungsweisen der Phenole sind hauptsächlich folgende:

1. Benzol wird durch Salpetersäure, deren Rest NO_2 ein Atom Wasserstoff vertritt, in Nitrobenzol übergeführt und dieses durch geeignete Reductionsmittel in Amidobenzol (Anilin) umgewandelt, aus welchem dann, nachdem es in das salpetersaure Salz übergeführt ist, salpetrige Säure das Diazobenzol erzeugt.

Die Diazoverbindung wird sodann durch Wasser zersetzt, indem eine Hydroxylgruppe an die Stelle der Diazogruppe tritt; es wird also, wenn auch auf indirectem Wege, der Wasserstoff des Benzols durch Hydroxyl ersetzt.

Die Bildung der Diazoverbindungen ist mit Recht eine sehr interessante zu nennen und erscheint es ganz naturgemäss, dass sie die Aufmerksamkeit in Anspruch

[1]) Pogg. Ann. 31, 16; 32, 308.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 43, 200.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 45, 25.

nahm. Wie schon oben erwähnt wurde, bildet sich bei Einwirkung von salpetriger Säure auf salpetersaures Amidobenzol das salpetersaure Diazobenzol, ist dagegen freies Anilin angewandt worden, so entsteht Diazoamidobenzol. Es tritt dann bei Bildung der Diazoverbindung ein dreiwerthiges Stickstoffatom an die Stelle von drei Wasserstoffatomen, gleichwie bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Ammoniak:

$$NH_3 + HNO_2 = N_2 + 2H_2O.$$

Auf ähnliche Weise zersetzen sich die Amide und Aminbasen der Fettreihe bei Einwirkung der salpetrigen Säure, indem sie unter Entwicklung von Stickstoff Verbindungen liefern, bei denen die Amidogruppen durch Hydroxylgruppen ersetzt sind; es entstehen auf diese Weise z. B. Essigsäure aus Acetamid, Bernsteinsäure aus Succinamid.

Auch beim salzsauren Anilin war gefunden worden, dass es beim Behandeln mit salpetrigsaurem Silber Phenol bildet, wobei Stickstoff in Freiheit gesetzt wird.

Griess hat dann durch viele bewundernswerthe Versuche nachgewiesen, dass beim Behandeln aromatischer Substanzen mit salpetriger Säure keine Entwiklung von Stickstoff stattfindet, sondern dass der Stickstoff der salpetrigen Säure sich noch mit der Amidoverbindung vereinigt, indem er drei Wasserstoffatome ersetzt und eine Diazoverbindung nach der Formel:

$$C_6H_5NH_2 . HNO_3 + HNO_2 =$$
$$C_6H_5\overline{N}=\overline{N}NO_3 + 2H_2O.$$

gebildet wird.

Diese wird sodann durch Wasser in der Weise

zersetzt, dass sich Phenol bildet und Stickstoff frei wird:

$$C_6H_5\text{-}N{=}N\text{-}NO_3 + H_2O =$$
$$C_6H_5(OH) + N_2 + HNO_3.$$

2. Schwefelsäure bildet mit Benzol Benzolsulfosäure[1]), welche durch Schmelzen mit Kaliumhydrat in Phenolkalium und schwefligsaures Kalium verwandelt wird, woraus durch Säuren das Phenol in Freiheit gesetzt wird. Durch Digestion oder Schmelzen der Chlor-, Brom- und Jodbenzole sollte man ebenfalls Phenol erhalten können, was jedoch nicht eintritt, da Chlor, Brom und Jod zu fest im Benzolkern sitzen. Es gelingt dies jedoch, wenn neben Cl noch OH vorhanden ist und hat man durch Schmelzen der Chlor-, Brom- und Jodphenole mit Kaliumhydrat eine zweite Hydroxylgruppe in den Benzolring eingeführt.

3. Ferner kann man Phenole darstellen durch Zersetzung aromatischer Substanzen z. B. der Salicylsäure und der drei Kresotinsäuren, indem diese beim Erhitzen in Phenol und Kohlensäure zerfallen.

4. Es wird auch gebildet durch trockne Destillation vieler organischer Verbindungen und findet sich im Holz- und Steinkohlentheer, aus denen es mit Natronlauge herausgezogen wird.

5. Berthelot erhielt es beim Durchleiten von Alkohol- oder Essigsäuredampf durch ein rothglühendes Rohr.

6. Linnemann und Zotta[2]) fanden gelegentlich der

---

[1]) Kekulé III, 196.

[2]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 8. 254.

Darstellung von Allylalkohol (durch Einwirkung von Chlorcalcium auf Glycerin) Phenol, was auch von Tollens[1]) bei derselben Gelegenheit, wenn auch nur in geringen Mengen nachgewiesen wurde.

7. Fertig gebildet findet es sich, wie Staedeler[2]) gefunden hat, wenn auch nur spurenweise im Harn der Menschen, Kühe und Pferde.

Das Kreosol wurde 1854 von Williamson und Fairlie[3]) in dem über 200° siedenden Theile des rohen aus Steinkohlentheer erhaltenen Phenols dargestellt und 1858 von Duclos[4]) aus dem Holztheer abgeschieden.

Staedeler[5]) hat dasselbe ebenfalls im Harn nachgewiesen.

Die Bildungsweisen sind im Allgemeinen dieselben, wie bei dem Phenol, nur können sich je nach der relativen Stellung der beiden Seitenketten (OH und CH_3) drei isomere Hydroxylderivate bilden, nämlich Ortho-, Meta- und Parakresol.

Engelhardt und Latschinoff[6]) gelang es, diese drei, Isomeren darzustellen; Ortho- und Parakresol aus den entsprechenden Toluolsulfosäuren durch Schmelzen mit

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 1872. 71.
[2]) Ann. Chem-Pharm. 77, 18, 35.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 92, 319.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 109, 135.
[5]) Ann. Chem. Pharm. 77, 24.
[6]) Zeitschr. f. Chemie 1869, 615.

Kaliumhydrat und Metakresol durch Erwärmen von Thymol mit Phosphorsäureanhydrid.

Die Stellungen, welche man diesen drei Verbindungen angewiesen hat, gründen sich auf folgende Eigenschaften: Orthokresol liefert beim längeren Schmelzen mit Kaliumhydrat Salicylsäure, Metakresol liefert beim Schmelzen mit Kaliumhydrat Oxybenzoësäure und Parakresol liefert beim Schmelzen mit Kaliumhydrat die Paroxybenzoësäure.

Die fünf an den Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome im Phenol sind noch durch alle die Elemente vertretbar, welche den Wasserstoff des Benzols selbst zu ersetzen im Stande sind.

So entstehen Substitutionsproducte, wenn man an die Stelle dieser Wasserstoffatome Chlor, Brom oder Jod treten lässt; dann kann auch bei Einwirkung von Salpetersäure auf Phenol Wasserstoff durch die Gruppe NO_2 vertreten werden, und aus den Nitroderivaten lassen sich dann durch Reduction Amidoderivate darstellen.

Durch Schwefelsäure werden Sulfosäuren gebildet, indem der Rest der Schwefelsäure den Wasserstoff ersetzt.

Auch durch einwerthige Alkoholreste kann Wasserstoff ersetzt werden, so entstehen die dem Phenol homologen Verbindungen. Ferner ist ein Wasserstoffatom des im Phenol enthaltenen Benzolrestes durch Carboxyl vertretbar, es entstehen auf diese Weise die entsprechenden Carboxylsäuren.

Was nun die Nitroderivate der Phenole anbetrifft, so zeigen dieselben in Bezug auf Bildungsweisen eine

grosse Analogie mit den Chlor-, Brom- und Jodsubstitutionsproducten und können auf verschiedenen Wegen gewonnen werden.

1. Man erhält dieselben bei directer Einwirkung von Salpetersäure auf Phenol, wenn man dieses in die gut gekühlte Salpetersäure nach und nach einträgt[1]); die Nitrogruppe tritt in diesem Falle für den Wasserstoff in den Benzolring ein;

$$C_6H_5(OH) + HNO_3 = C_6H_4 . NO_2 . OH + H_2O.$$

Man hat auf diese Weise zwei Modificationen des Mononitrophenols, die Dinitrophenole und Trinitrophenol dargestellt.

Dann erhielt man durch Nitriren der Mono- oder Dinitrophenole die Dinitrophenole oder Trinitrophenol[2]).

Ferner erhielt Bolley[3]) Dinitrophenol durch Kochen von Phenol in weingeistiger Lösung mit Salpetersäure.

Ausserdem tritt diese Art der Bildung noch ein bei Einwirkung von Salpetersäure auf andere Substanzen der aromatischen Gruppe und nimmt man an, dass die Salpetersäure, in vielen Fällen wenigstens, auf vorher gebildetes Phenol einwirke, z. B. bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Anilin.

2. Durch Zersetzung der Diazoderivate mit Wasser in der Siedhitze, entstehen aus den nitrirten Anilinen entsprechende Nitrophenole:

---

[1]) Fritzsche. Ann. Chem. Pharm. 111, 150.

[2]) Körner. Zeitschr. f. Chemie 4, 322. — W. Schneider. Zeitschrift f. Chemie 1871. 452. — Hübner und Schneider. Zeitschr. f. Chemie 1871. 523.

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1870. 811. — Zeitschrift für Chemie 1871. 45.

$$C_6H_4(NO_2)N{=}N \cdot NO_3 + H_2O = C_6H_4(NO_2)OH + N_2 + HNO_3.$$

Umwandlungen dieser Art waren Griess und v. Richter bisher nicht gelungen, wenigstens hatten dieselben die gebildeten Nitrophenole nicht aufgefunden.

Dahingegen bekam vor Kurzem Fittig[1]) zwei Nitrophenole, indem er von den Nitranilinen ausgehend, die Diazoverbindungen darstellte, diese mit Wasser kochte und darauf die in Lösung befindlichen Nitrophenole mit Aether auszog.

3. Aus nitrirten Derivaten der Phenole stellt man durch geeignete Reaction Produkte dar, welche eine Nitrogruppe weniger enthalten.

Aus Trinitrophenol lässt sich z.B. leicht Dinitrophenol erhalten, wenn man zunächst zu Dinitroamidophenol reducirt, dieses sodann in Diazodinitrophenol überführt und dann die Diazogruppe durch Wasserstoff ersetzt.

In entsprechender Weise erhielt Griess[2]) aus Pikrinsäure ein Dinitrophenol und aus Dinitrophenol ein Mononitrophenol.

4. Durch Zersetzung nitrirter Oxysäuren der aromatischen Gruppe, indem dieselben mit Bimsstein gemischt und bei Rothglühhitze destillirt werden, ist bis jetzt nur ein Nitroderivat des Phenols dargestellt worden[3]), nämlich aus der Mononitrosalicylsäure

$$C_6H_3 \cdot COOH \cdot NO_2 \cdot OH = CO_2 + C_6H_4(NO_2)OH.$$

5. Ausserdem kann man Dinitrophenol und Trini-

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1874, 180; 280.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 113. 201.

[3]) Schmitt und Cook. Kekulé III 41.

trophenol durch Zersetzung nitrirter Anisole und aus Nitroderivaten der Anissäure erhalten.

Das Trinitrophenol[1]) tritt bei der Bereitung des Dinitranisols aus Anissäure als ein Nebenprodukt auf und wird durch verdünnte Natronlauge davon getrennt.

Es wird auch gebildet, wenn man Trinitranisol durch alkoholische Kalilauge verseift[2]).

Dinitrophenol[3]) entsteht beim Verseifen von Dinitranisol mit alkoholischer Kalilauge.

6. Mononitrophenol[4]) und Dinitrophenole[5]) sind dargestellt worden aus Nitrobrombenzol, Dinitrochlorbenzol und Dinitrobrombenzol, indem Cl oder Br durch OH ersetzt wurden.

7. Ferner sind verschiedene Nitrophenole durch Einwirkung von Salpetersäure auf aromatische Substanzen von complicirterer Zusammensetzung erhalten worden. So hat man z. B. Nitrophenol und Trinitrophenol[6]) aus Indigo dargestellt.

Das Trinitrophenol namentlich entsteht sehr häufig, wenn Körper der aromatischen Gruppe, oder wenn Rohmaterialien, welche solche Körper enthalten, mit Salpetersäure behandelt werden.

8. Endlich erhält man Nitrophenole durch Einwirkung der Alkalien auf die Nitramine, jedoch ist diese

---

[1]) Cahours. Ann. Chem. Pharm. 74,298. 69,236.

[2]) Cahours. Ann. Chem. Pharm. 69,238.

[3]) Cahours. Ann. Chem. Pharm. 74,299; 69,236.

[4]) Walker u. Zinke: Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1872, 116.

[5]) Petersen. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1873. 372.

[6]) Kekulé § 1798.

Reaction aus weiter unten anzuführenden Gründen nicht immer anwendbar.

Was diese Methode anbetrifft, so ist man auf dieselbe gelegentlich der Darstellung von Nitraminen aus Nitracetaminen gestossen.

Andreoni und Biedermann[1]) bemerkten nämlich bei der Darstellung des Nitronaphtylamins aus dem durch Nitriren des Acetnaphtylamins erhaltenen Nitracetnaphtylamin, dass beim Kochen mit Alkalien Ammoniak in grossen Mengen entweiche.

Sie schlossen daraus, dass die Amidogruppe durch Hydroxyl ersetzt werden müsse und fanden denn auch, dass die Reaction nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_{10}H_6(NO_2) \\ C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} N + 2\,NaHO =$$

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ Na \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} C_{10}H_6(NO_2) \\ Na \end{matrix}\right\} O + H_3N$$

verlaufen war.

Als Fortsetzung dieser Arbeit unternahm ich es nun, die Allgemeinheit dieser Reaction und die Bedingungen, unter welchen sie eintritt, näher festzustellen und weitere Nitramine nach dieser Richtung hin zu untersuchen.

Eine der oben genannten isomere Verbindung ist das Nitronaphtylamin, dargestellt durch Reduction des Dinitronaphtalins mit alkoholischem Schwefelammonium,

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1873. 344.

welches jedoch ein wesentlich verschiedenes Verhalten unter dem Einflusse der Alkalien zeigt.

Selbst beim längeren Kochen mit concentrirter Natronlauge wurden nicht einmal Spuren von Ammoniak entwickelt; eine Umwandlung in Nitronaphtol fand also nicht statt.

Angesichts dieser Erfahrungen schien es nun geboten zu sein, die beiden Nitraniline, welche unter analogen Bedingungen entstehen, wie die beiden Nitramine der Naphtylreihe, mit einander zu vergleichen.

Als Ergebniss hat sich denn eine vollkommen analoge Verschiedenheit der auf verschiedenen Wegen gewonnenen Körper herausgestellt und ist folgende Vermuthung des Herrn Prof. A. W. Hofmann bestätigt worden.

Derselbe sagt nämlich in einer Anmerkung zu der Arbeit von Andreoni und R. Biedermann: Wer zu Oefteren Nitranilin–durch Acetyliren des Anilins und Behandlung des nitrirten Acetanilids mit Alkalien dargestellt hat, wird sich erinnern, wie gering mitunter die Ausbeute an Nitrobase ist.

Es wäre denkbar, dass hier theilweise wenigstens eine, der von den HH. Andreoni und Biedermann für die entsprechende Naphtylaminverbindung beobachtete Umbildung stattfände.

Es stellte sich sogar heraus, dass beim Behandeln des aus Acetanilid erhaltenen Nitracetanilids mit concentrirter Natronlauge die Umwandlung in Nitrophenol eine vollständige wird, wenn man das Kochen genügend lange fortsetzt. Es wurde auf diese Weise das Para-

nitrophenol erhalten, welches von Fritzsche durch Nitriren von Phenol, von Schmitt und Cook aus Nitrosalicylsäure und von Fittig aus Nitranilin dargestellt worden ist.

Zum Vergleich wurde nunmehr auch das durch Reduction des Dinitrobenzols erhaltene Nitranilin auf sein Verhalten gegen Alkalien geprüft.

Alle Versuche jedoch, dasselbe durch Kochen mit Natronlauge in ein entsprechendes Nitrophenol überzuführen, sind gescheitert, wie dies übrigens nach den in der Naphtalinreihe gemachten Erfahrungen nicht anders zu erwarten war.

In der Toluidinreihe habe ich gleiche Versuche angestellt und stets dieselben Resultate erhalten; es wurden isomere Nitrotoluidine und Dinitrotoluidine mit Alkalien behandelt, stets wurde die Amidogruppe nur dann durch eine Hydroxylgruppe ersetzt, wenn Alkali auf einen durch Nitriren des Acetamines gebildeten Körper einwirkte.

In Folge dieses Verhaltens isomerer Nitramine unter dem Einflusse der Alkalien glaube ich nun zu folgendem Schlusse berechtigt zu sein: diese Verschiedenheit des Verhaltens kann nur von der verschiedenen Stellung der Nitro- und Amidogruppe im Benzol- resp. Naphtalinmolecul bedingt sein.

Ohne für den Augenblick diese relative Stellung näher praecisiren zu wollen, darf ich aber schon jetzt darauf aufmerksam machen, dass in den Fällen, welche hier vorliegen die Stellungen, welche Nitro- und Amidogruppe einnehmen in einer grossen Abhängigkeit von

der Reihenfolge stehen, in welcher sie in den Benzolkern eintreten, denn der wesentliche Unterschied in der Darstellung der beiden Isomeren besteht ja doch nur darin, dass bei der Bildung des Nitranilins mit alkalifester Amidgruppe zuerst die Nitrogruppe und dann die Amidogruppe in das Benzol eintritt, während umgekehrt das Nitranilin mit alkaliunfester Amidgruppe so entsteht, dass in erster Linie die Amidogruppe und erst in zweiter die Nitrogruppe in das Benzolmolecul aufgenommen wird.

Paranitrophenol.

Um diesen Körper zu gewinnen, wurde Acetanilid mit rauchender Salpetersäure unter guter Kühlung behandelt, wodurch Nitracetanilid entstand, welches durch Umkrystallisiren aus Wasser rein erhalten wurde. Dieses wurde mit einem Ueberschuss von concentrirter Natronlauge digerirt, wodurch nach kurzer Zeit eine starke Ammoniakentwicklung hervorgerufen wurde. Das Kochen wurde nun so lange fortgesetzt, bis die Ammoniakentwicklung aufhörte, worauf sich beim Erkalten rothe nadelförmige Krystalle ausschieden, welche unschwer als das Natronsalz des Paranitrophenols erkannt wurden.

Die Flüssigkeit wurde von zugleich entstandenen Zersetzungsproducten abfiltrirt, diese noch mit Wasser gut ausgewaschen und die Lösung des Natronsalzes bis zum Ausscheiden von Krystallen eingedampft. Das er-

haltene Natriumsalz wurde sodann nach dem Trocknen durch kochende Salzsäure zersetzt; aus der stark sauren Flüssigkeit krystallisirten beim Erkalten hellgelbe Nadeln, welche durch mehrfaches Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Alkohol rein erhalten wurden. Es empfiehlt sich hierbei, die Krystalle in so wenig als möglich Alkohol zu lösen und dann Wasser zuzusetzen, bis eine Trübung eintritt, worauf sich nach einiger Zeit das Nitrophenol nadelförmig ausscheidet.

Auch die oben erwähnte abfiltrirte Flüssigkeit liefert noch mit Salzsäure einen schmutzig gelben Niederschlag, welcher Nitrophenol, wenn auch nur in geringen Mengen, liefert.

Es bedarf, um eine ganz reine Substanz zu erhalten, einer oftmaligen Krystallisation, denn Krystalle, welche völlig rein erschienen und bei 112° C. schmolzen, lieferten nie genaue Zahlen.

Das reine Nitrophenol krystallisirt in langen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 114° C. gefunden wurde.

Es ist leicht löslich in Aether und Alkohol, dagegen schwerer in Wasser, zumal es unter demselben schon bei 48° schmilzt.

Eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung führte zu folgenden, der Formel:

$$C_6 H_4 (NO_2) OH$$

entsprechenden Zahlen:

0,3394 Grm. Substanz gaben 0,6440 Grm. CO^2 und 0,1144 Grm. H_2O, entsprechend 0,1756 Grm. C. und 0,0127 Grm. H.

	Theorie.		Versuch.
C_6	72	51,80	51,74
H_5	5	3,59	3,74
N	14	10,07	—
O_3	48	34,54	—
	139	100,00	

Es ist hierdurch unzweifelhaft nachgewiesen, dass der von mir dargestellte Körper ein Nitrophenol ist.

Die Eigenschaften desselben stimmen mit denen des früher Orthonitrophenol genannten Paranitrophenols überein und der Unterschied der Schmelzpunkte (der des Orthonitrophenols ist von Fritzsche zu 110° C. angegeben) erklärt sich wahrscheinlich dadurch, dass das früher untersuchte Nitrophenol noch nie ganz rein gewesen ist.

Letzteres lässt sich schon daraus schliessen, dass sich das von Fritzsche dargestellte an der Luft roth färbt, was durch geringe Verunreinigungen bewirkt werden kann, dagegen bei dem meinigen nicht stattfindet, und dass auch Fittig[1]) für sein auf ganz andere Weise dargestelltes Nitrophenol den Schmelzpunkt bei 114° gefunden hat.

Dahingegen zeigen die Salze des von mir erhaltenen Nitrophenols genau dieselben Eigenschaften, welche von denen des Orthonitrophenols angegeben sind.

Das Natriumsalz: $C_6 H_4 (NO_2)$. ONa. bildet dunkelrothe Nadeln, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind; das Kaliumsalz wird in hellgelben, eben-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1874. 280.

falls in beiden Mitteln leicht löslichen Nadeln erhalten.

Das Silbersalz krystallisirt in ziegelrothen Nadeln und das Bariumsalz bildet dunkelgelbe Prismen.

Da Derivate dieses Nitrophenols schon genügend bekannt sind, so habe ich mich mit der Darstellung derselben nicht weiter beschäftigt.

Dinitrokresol.

Bei 145,5° C. schmelzendes Paraacettoluidid wurde unter starker Kühlung in rauchende Salpetersäure allmählich eingetragen und lieferte nach dem Eingiessen in Wasser von 0° Dinitroacettoluidid, welches von Mononitroacettoluidid fast ganz frei war.

Zur Reinigung desselben schreiben Beilstein und Kuhlberg[1]) vor, solle man es mit Wasser auswaschen, darauf mit Aether und dann mehrmals aus Alkohol umkrystallisiren.

Dahingegen habe ich gefunden, dass es das Beste ist, dasselbe zuerst einmal aus Wasser umzukrystallisiren, in welchem es sich in unreinem Zustande ziemlich leicht löst, was jedenfalls die Verunreinigungen bewirken; hieraus erhält man es schon in bedeutend reinerem Zustande und bedarf es dann nur noch einer mehrmaligen Krystallisation aus Alkohol, um es als völlig reine, in Wasser und kaltem Alkohol schwer lösliche Substanz zu erhalten.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 158. 339.

Beilstein und Kuhlberg geben den Schmelzpunkt des Dinitroparaacettoluidids bei 190° C. an, ich habe jedoch denselben stets bei 201° C. gefunden.

Die Analyse ergab folgende der Formel

$$\left.\begin{matrix} C_6H_2 . CH_3(NO_2)_2 \\ C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} N$$

entsprechende Zahlen:

0,3286 Grm. Substanz gaben 0,5418 Grm. CO_2 und 0,1176 Grm. H_2O, entsprechend 0,1477 Grm. C. und 0,0130 Grm. H.

	Theorie		Versuch
C_9	108	45,19	44,94
H_9	9	3,76	3,95
N_3	42	17,57	—
O_5	80	53,48	—
	239	100,00	

Das Dinitroparaacettoluidid wurde nun ebenfalls mit concentrirter Natronlauge digerirt, wobei eine reichliche Ammoniakentwicklung wahrgenommen wurde. Nachdem diese vorüber war, suchte ich das Dinitrokresol in ähnlicher Weise, wie das Nitrophenol zu gewinnen, konnte jedoch kaum Spuren dieses Körpers auffinden, und auch in einem zweiten, in gleicher Weise und mit jeglicher Vorsicht angestellten Versuche wurden nur unfassbare Zersetzungsprodukte beobachtet.

Da ich jedoch nach den bisher gesammelten Erfahrungen unbedingt Dinitrokresol erwarten konnte, so glaubte ich, diesen Weg etwas modificiren zu müssen und versuchte, um die Reaction besser überwachen zu

können, zuvörderst die Acetgruppe aus der Verbindung zu eliminiren, was durch alkoholisches Ammoniak bei 160°—180° mit grosser Leichtigkeit erzielt wurde.

Auf diese Weise wurde eine fast theoretische Ausbeute des bei 168° C. schmelzenden Dinitrotoluidins erhalten.

Diese Methode ist überhaupt für die Darstellung von Nitraminen mit alcaliunfester Amidgruppe sehr zu empfehlen.

Die Acetgruppe tritt in diesem Falle nicht als Acetamid, wie man wohl hätte erwarten können, sondern in der Form von Ammoniumacetat aus.

Das Dinitrotoluidin wurde nunmehr mit schwächerer Natronlauge, als ich bisher angewandt hatte im Sieden erhalten, wobei unter Aufschäumen eine starke Ammoniakentwicklung erfolgte.

Schon nach einer halben Stunde war die Reaction beendigt, die Flüssigkeit enthielt kein Dinitrotoluidin mehr, setzte aber beim Erkalten rothe Nadeln ab, welche als das Natriumsalz des Dinitrokresols erkannt wurden. Mit Salzsäure versetzt, lieferten dieselben einen schmutzig gelben Niederschlag, welcher sich nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in gelbe verfilzte Nadeln von Dinitrokresol verwandelten.

Der Schmelzpunkt der reinen Substanz liegt bei 83,5° C. Das Dinitrokresol ist schwer löslich in Wasser, dagegen leicht löslich in Aether und Alkohol; aus letzterem wird es durch Wasser gefällt und erhält man ziemlich gute Krystalle, wenn man zu einer Lö-

sung in Alkohol so lange Wasser zusetzt, bis eine Trübung eintritt, und dann auskrystallisiren lässt.

Der Formel:

$$C_6 H_2 . CH_3 . (NO_2)_2 . OH$$

entsprachen folgende Zahlen:

0,2914 Grm. Substanz gaben 0,4528 Grm. CO_2 und 0,0880 Grm. H_2O, entsprechend 0,1235 Grm. C. und 0,00977 Grm. H.

	Theorie		Versuch
C_7	84	42,42	42,38
H_6	6	3,03	3,34
N_2	28	14,14	—
O_5	80	40,41	—
	198	100,00	

Eine weitere Bestätigung ergab die Analyse des Silbersalzes, welches der Formel:

$$C_6 H_2 . CH_3 . (NO_2)_2 OAg$$

entspricht:

0,181 Grm. Substanz gaben 0,064 Grm. Ag.

	Theorie	Versuch
Silber	35,40	35,35

Das Silbersalz krystallisirt in rothen Nadeln, welche in Wasser ziemlich leicht löslich sind, sich jedoch beim Erhitzen der Lösung, oder auch der trocknen Substanz auf 100°, allmählich zersetzen.

Das Natriumsalz bildet dunkelrothe Krystalle, welche in Wasser leicht, in Alkohol schwerer löslich sind; ein ähnliches Verhalten zeigt das rothe Kaliumsalz.

Nach diesen Ergebnissen ist es wohl unzweifelhaft, dass das von mir aus dem Drinitrotoluidin gewonnene

Dinitrokresol mit den Dinitrokresolen identisch ist, welche von Beilstein und Kreusler aus Xylol (Schmelzpunkt 85°), von Martius und Wichelhaus aus Toluidin (Schmelzpunkt 84°), von Armstrong und Field aus Kresol — α - und β - Sulfosäure (Schmelzpunkt 82° und 85°), von Martius und Wichelhaus aus dem Goldgelb genannten Kaliumsalz des Binitrokresols (Schmelzpunkt 82°) dargestellt worden sind und welche Wichelhaus[1]) näher zusammengestellt hat.

Ausserdem ist in letzterer Zeit von v. Pechmann[2]) durch Einwirkung von Salpetersäure auf Parakresolsulfosäure in der Wärme, oder auf schwefelsaures Diazokresol ein bei 84° C. schmelzendes Dinitrokresol erhalten worden.

Mononitrokresol.

Um das zur Darstellung genannten Körpers nöthige Mononitroacettoluidid zu gewinnen, trug ich in ein gut gekühltes Gemisch von 1 Theil rauchender und 2 Theilen concentrirter Salpetersäure allmählich Paraacettoluidid ein.

Das entstandene Nitroprodukt wurde durch Umkrystallisiren aus Wasser sehr leicht rein erhalten, und der Schmelzpunkt, wie ihn Beilstein und Kuhlberg angeben, bei 90° C. gefunden.

Bei der Behandlung des Mononitroacettoluidids mit Alkalien gestalteten sich die Verhältnisse etwas anders, als beim vorhergehenden Versuche.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1874. 176.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1874. 719.

In diesem Falle war es nicht nur nicht nöthig, das Nitrotoluidin darzustellen, sondern es musste sogar sehr lange mit sehr concentrirter und überschüssiger Natronlauge digerirt werden, bevor eine vollständige Umwandlung in Nitrokresol bewerkstelligt werden konnte.

Nach dem Erkalten scheidet sich fast immer noch aus der Flüssigkeit Nitrotoluidin aus, welches nicht zersetzt worden ist, und wird dieses von etwa ausgeschiedenem Natriumsalz durch Auswaschen mit Wasser befreit.

Das gebildete Natriumsalz, welches wegen seiner grossen Löslichkeit fast gänzlich in der Flüssigkeit verblieb, wurde durch Salzsäure zersetzt, welche einen gelbgrünen Niederschlag hervorrief, dessen aromatischer Geruch sofort an den des bei 45° C. schmelzenden Nitrophenols erinnerte.

Es wurde vergeblich versucht, diesen Niederschlag durch oftmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol im Zustande vollendeter Reinheit zu erhalten.

Die Reindarstellung gelingt indess leicht, wenn man die Nitroverbindung in einem Strome von Wasserdampf destillirt; in kurzer Frist ist alles Nitrokresol in Oeltropfen übergegangen, welche entweder gleich zu hellgelben Krystallen erstarren, oder durch einen hineingeworfenen Krystall dazu gebracht werden; letzteres ist namentlich während des Sommers fast immer nothwendig. Die Analyse zeigte, dass hier in der That das reine Mononitrokresol vorlag.

Zwei Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen, sowie eine volumetrische Stickstoffbestimmung lieferten folgende, der Formel:

$C_6H_3 . CH_3 . NO_2 OH$

entsprechende Werthe:

I. 0,295 Grm. Substanz gaben 0,5972 Grm. CO_2 und 0,1318 Grm. H_2O, entsprechend 0,1628 Grm. C. und 0,01464 Grm. H.

II. 0,3096 Grm. Substanz gaben 0,6216 Grm. CO_2 und 0,1370 Grm. H_2O entsprechend 0,1695 Grm. C. und 0,0152 Grm. H.

III. 0,2868 Grm. Substanz gaben nach der Methode von Dumas bei 23° C. und 768,2^{mm} Barometerhöhe 23,8 C.C.N., entsprechend bei 0° und 760^{mm} Barometerhöhe 21,5 C.C. oder 0,027116808 Grm. N.

	Theorie		Versuch		
			I	II	III
C_7	84	54,90	55,14	54,74	—
H_7	7	4,58	4,58	4,90	—
N	14	9,15	—	—	9,456
O_3	48	31,37	—	—	—
	153	100,00			

Das weiter unten näher erwähnte Silbersalz hat die Zusammensetzung

$C_6H_3 . CH_3 . NO_2 OAg$

und lieferte eine Bestimmung des Silbers folgende Zahlen:

0,279 Grm. Substanz gaben 0,1155 Grm. Ag.

Theorie	Versuch
Silber 41,53	41,40.

Das Mononitrokresol ist schwer löslich in Wasser, dagegen sehr leicht löslich in Alkohol und Aether und wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser in krystallinischem Zustande ausgeschieden.

Die Krystalle bestehen aus hellgelben abgeplatteten Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 33,5° C. gefunden wurde.

Die Salze des Mononitrokresols sind alle beim Kochen der Lösung oder beim Erhitzen im trocknen Zustande, mehr oder weniger zersetzbar und ist auch das Mononitrokresol nur eine sehr schwache Säure, welche aus kohlensauren Salzen die Kohlensäure kaum auszutreiben vermag.

Das Natriumsalz des Mononitrokresols $C_6H_3 . CH_3 . NO_2 ONa$ besteht aus dunkelrothen Nadeln, welche leicht löslich sind in Wasser und Alkohol; ähnlich ist ihm, was Farbe, Krystallform und Eigenschaften anbetrifft, das Kaliumsalz.

Das Silbersalz fällt aus der Lösung des Natriumsalzes als ziegelrother Niederschlag und gelang es mir nicht, denselben in krystallinischem Zustande zu erhalten, da beim Erhitzen sofort Zersetzung eintrat, auch zersetzt sich dasselbe im trocknen Zustande bei 100° C.

Das Bleisalz fällt als ein orangegelber Niederschlag, welcher in Wasser sehr schwer löslich ist.

Das Bariumsalz krystallisirt aus einer ziemlich concentrirten Lösung in hellrothen Krystallschuppen, die sich beim Kochen zersetzen.

Das von Duclos[1]) durch Zusatz von sehr verdünnter Salpetersäure zu einer auf 60—70° C. erwärmten wässerigen Lösung von Kresol dargestellte Nitrokresol, welches ebenfalls aromatische Dämpfe ausstösst und in

---

[1]) Jahresber. 12, 471.

ölartigen Tropfen erhalten wurde, scheint mir mit dem von mir dargestellten Nitrokresol identisch zu sein.

Es wäre leicht möglich, dass man dasselbe, wenn man es in einem Strome Wasserdampf destillirte, in krystallinischem Zustande erhalten könnte.

Da nähere Eigenschaften oder Derivate nicht angegeben sind und mir dasselbe nicht zur Verfügung stand, so habe ich einen Vergleich zwischen Beiden nicht anzustellen vermocht.

Derivate des Mononitrokresols.

Amidokresol - Oxytoluidin.

Von den beiden bekannten Amidophenolen wurde das eine von A. W. Hofmann [1]) aus Nitrophenol durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff in alcalischer Lösung, das andere von Fritzsche [2]) durch Eisen und Essigsäure dargestellt. Das letztere ist ausserdem identisch mit dem von Schmitt [3]) durch Destillation von Amidosalicylsäure erhaltenen.

Das oben beschriebene Mononitrokresol wurde mit Zinn und Salzsäure und da es sehr flüchtig ist, bei aufrecht stehendem Kühler digerirt, bis die gelbe Farbe verschwunden war. Das entstandene Zinndoppelsalz wurde zur Trockne verdampft, mit Wasser aufgenommen und mit Schwefelwasserstoff behandelt.

Die vom Schwefelzinn abfiltrirte Lösung des salz-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 103, 351.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 110, 166.

[3]) Zeitschrift f. Chemie 1864. 280.

sauren Amidokresols wurde sodann in einem Strome von Schwefelwasserstoff abgedampft, wobei jedoch eine, wenn auch geringe Zersetzung stattfand.

Ziemlich rein erhält man die Salzsäureverbindung, wenn man die unten näher zu beschreibende Base in Aether löst und Salzsäure einleitet, wodurch sofort das in Aether unlösliche salzsaure Salz ausgeschieden wird.

Es zersetzt sich sehr leicht, wenn es mit der Luft in Berührung kommt und konnte deshalb nie ganz rein erhalten werden. Eine nichtsdestoweniger angestellte Analyse ergab folgende, der Formel

$$C_6 H_3 . CH_3 . N_2 OH . HCl.$$

entsprechende Zahl:

0,275 Grm. Substanz gaben 0,242 Grm. Ag Cl, entsprechend 0,059 Grm. Cl, oder 0,061 Grm. HCl.

	Theorie.	Versuch.
HCl	22,88	22,18.

Wenn diese Zahlen auch nicht den Ansprüchen genügen, die man an eine mittelmässig gute Analyse zu stellen gewöhnt ist, sind sie unter den obwaltenden Umständen dennoch eine Stütze für die angegebene Theorie.

Die Salzsäureverbindung krystallisirt in langen weissen Nadeln, welche in Wasser und Alcohol leicht, in Aether dagegen sehr schwer löslich sind.

Ein Platindoppelsalz daraus darzustellen, ist mir nicht gelungen, da selbst das trockne salzsaure Amidokresol von concentrirter Platinchloridlösung gelöst wurde, welche Lösung sich sodann beim Erwärmen zersetzte.

Um die freie Base abzuscheiden, bediente ich mich mit Vortheil des Ammoniaks, durch welches dieselbe aus einer concentrirten wässerigen Lösung in krystallinischem Zustande gefällt wurde.

Der Niederschlag wurde hierauf auf ein Filter geworfen, einige Male mit kaltem Wasser ausgewaschen und dann aus heissem Wasser umkrystallisirt, was dem Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether vorzuziehen ist, da durch beide nie ein völlig reines Produkt erhalten wurde. Dass in der That das reine Amidokresol vorlag, zeigte eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung, welche folgende, der Formel:

$$C_6H_3 . CH_3 . NH_2 . OH$$

entsprechende Zahlen lieferte:

0,3046 Grm. Substanz gaben 0,7600 Grm. CO_2 und 0,2124 Grm. H_2O, entsprechend 0,207 Grm. C und 0,0236 Grm. H.

		Theorie.	Versuch.
C_7	84	68,29	67,95
H_9	9	7,32	7,74
N	14	11,38	—
O	16	13,01	—
	123	100,00	

Die durch Wasser gereinigte Base krystallisirt aus demselben in perlmutterglänzenden weissen Schuppen; sie ist in kaltem Wasser fast unlöslich, leichter in heissem, dagegen wird sie leicht von Aether oder Alkohol aufgenommen.

Lässt man eine aetherische Lösung im Vacuum verdampfen, so erhält man grosse Krystalle, die durch

geringe Verunreinigungen einen röthlichen Schein angenommen haben.

Da sich diese durch Schönheit der Krystallform auszeichneten, so bat ich Herrn Dr. Hintze in Strassburg um die Bestimmung derselben, was dieser gütigst übernahm und wofür ich ihm hiermit meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

Ich lasse eine kurze Notiz der erhaltenen Resultate folgen:

Krystallsystem: Rhombisch.

Axenverhältniss: Brachydiagonale
zur Makrodiagonale
zur Verticale.

$$a : b : c = 0{,}9536 : 1 : 1{,}6939.$$

Beobachtete Flächen

$$c = OP = (\infty a : \infty b : c)$$
$$O = P = (a : b : c)$$

mit den Winkeln:

O : O makrod. Polkante = 95° 50′
O : O brachyd. Polkante = 100° 33′
O : O Mittelkante = 135° 40′
O : O = 112° 10′

Röthlich braune, ziemlich durchsichtige Krystalle, mit glänzenden, aber sehr unebenen Flächen, tafelartig nach der Basis ausgebildet.

Die optische Axenebene ist das Makropinakoid, die erste Mittellinie die Verticale, der spitze scheinbare Axenwinkel in Luft für roth = 44° 24′
gelb = 44,° 46′
grün = 45° 35′.

Die Doppelbrechung ist ziemlich stark und positiv.

Bei längerer Berührung mit der Luft zerfallen diese Krystalle vollständig.

Ein mit dem Amidokresol angestellter Versuch, aus demselben nach der Methode des Herrn Prof. A. W. Hofmann durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge und Chloroform ein Isonitril darzustellen, ist mir nicht gelungen.

Nitrokresolaether.

Die nitrirten Anisole können entweder durch Behandeln der Anisole mit rauchender Salpetersäure [1]), oder, was vortheilhafter ist, durch Vereinigung von Nitrophenolsilber mit Jodmethyl [2]) erhalten werden.

Analog der letzteren Reaction setzte ich zu überschüssigem Jodmethyl, welches ich noch, um die Reaction zu schwächen, mit Aether verdünnt hatte, die trockne Silberverbindung des Paranitrokresols.

Bei der Darstellung des Paranitrophenolmethylaethers wird zwar gesagt, man solle Erwärmung der Mischung vermeiden, da dieselbe Ausscheidung von metallischem Silber veranlasse, und werde dieses am Besten durch überschüssiges Jodmethyl oder auch Aether verhindert.

Trotzdem ich allen diesen Vorschriften nachgekommen war, schied sich schon bei dem geringsten Zusatz von Nitrophenol metallisches Silber, dem wenig Jodsilber beigemengt war, aus.

---

[1]) Cahours. Ann. Chem. Pharm. 74. 299.

[2]) Kekulé, organ. Chemie III. 76.

Nichtsdestoweniger setzte ich den Versuch fort, um zu erfahren, ob sich vielleicht ein anderes Product bilde.

Nach Beendigung der Reaction wurde das Silber abfiltrirt. Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Abdestilliren des Aethers und Jodmethyls eine ölige Flüssigkeit, welche dann in einem Strome Wasserdampf überdestillirt wurde.

Nach den in der Phenylreihe gemachten Erfahrungen, glaubte ich keinen Nitrokresolaether erhalten zu haben und war sehr erstaunt, als mir eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung Zahlen ergab, welche die erhaltene Substanz dennoch als Nitrokresolmethylaether charakterisirten und der Formel

$$C_6 H_3 . CH_3 . NO_2 OCH_3$$

entsprachen:

0,3360 Grm. Substanz lieferten 0,7055 Grm. CO_2. und 0,1640 Grm. H_2O, entsprechend 0,1924 Grm. C. und 0,0182 Grm. H.

		Theorie.	Versuch.
C_8	96	57,48	57,26
H_9	9	5,39	5,41
N	14	8,39	—
O_3	48	28,74	—
	167	100,00	

Der Nitrokresolaether wurde, um ihn zur Krystallisation zu bewegen in eine Kältemischung gestellt, was jedoch keinen Erfolg hatte.

Der Siedepunkt desselben wurde bei 274° C. gefunden, bei welcher Temperatur er sich theilweise zersetzt.

Er muss deshalb, um ihn zu reinigen mit Wasser-

dämpfen überdestillirt werden, worauf man ihn dann von dem anhängenden Wasser durch Ausziehen mit Aether und Trocknen im Vacuum befreit.

So lange er Wasser enthält, bildet er ein dickflüssiges Oel, welches, sobald es wasserfrei ist, leichtflüssig und von hellgelber Farbe ist.

Der Nitrokresolaether ist in Wasser und Alkohol fast gar nicht, in Aether dagegen sehr leicht löslich. Mit alkoholischem Ammoniak bei 100° digerirt, verändert er sich nicht, bei 160°—180° dagegen bildet sich das Nitrotoluidin, welches bei 168° schmilzt und von welchem ich zur Darstellung des Nitrokresols ausgegangen war.

Diazokresol.

R. Schmitt und E. A. Cook[1]) stellten Diazophenol dar, indem sie salzsaures Amidophenol mit absolutem Alkohol, der mit salpetriger Säure gesättigt war, übergossen und das Gemisch gut kühlten. Dann setzten sie so lange absoluten Aether zu, bis eine milchige Trübung entstand, worauf das salzsaure Diazophenol in Krystallen erhalten wurde.

Auf gleiche Weise behandelte ich Amidokresol und erhielt allerdings auf Zusatz von Aether eine milchige Trübung auch wohl einige Krystalle, von denen jedoch der grössere Theil, sobald der Aether anfing zu verdunsten, wieder in Lösung ging, der kleinere zurück-

[1]) Zeitschrift f. Chemie 1868. 480.

bleibende aber so unrein war, dass er, zumal die Löslichkeit in allen Mitteln äusserst gross ist, nicht verwerthet werden konnte. In Folge dessen beschloss ich das Platindoppelsalz herzustellen, welches ein dem Platinsalmiak ähnliches krystallinisches Salz ist. Dasselbe ist ziemlich schwer löslich in Wasser und wurde deshalb leicht in reinem Zustande erhalten.

Der Formel

$$(C_7 H_6 O\overline{N}\overline{N} . HCl)_2 PtCl_4$$

entsprachen folgende Zahlen:

I. 0,261 Grm. Substanz lieferten 0,076 Grm. Pt.

II. 0,2920 Grm. Substanz gaben 0,2656 Grm. CO_2 und 0,0628 Grm. H_2O, entsprechend 0,0724 Grm. C. und 0,00698 Grm. H.

	Theorie.		Versuch.	
			I.	II.
C_{14}	168	24,70	24,79	—
H_{14}	14	2,06	2,39	—
N_4	56	8,23	—	—
O_2	32	4,70	—	—
Cl_6	213	31,30	—	—
Pt.	197,4	29,01	—	29,01
	680,4	100,00		

Wird das Platindoppelsalz der trocknen Destillation unterworfen, so erhält man ein Chlorkresol, über welches ich jedoch der geringen Ausbeute wegen bis jetzt noch keine näheren Angaben machen kann.

Schliesslich ergreife ich mit Freuden eine so günstige Gelegenheit, welche mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. A. W. Hofmann, für die unausgesetzte Aufmerksamkeit, welche er meinen Untersuchungen schenkte, sowie für den sorgsamen Rath, den er mir in so reichem Maasse zu Theil werden liess, meinen aufrichtigsten Dank aussprechen zu können.

Berichtigungen.

Seite 7, Zeile 8 von oben, lies: „Kresol“, statt Kreosol.
„ 19, „ 15 „ unten, lies: „33,48“, statt 53,48.
„ 27, „ 12 „ oben, lies: „$C_6H_3.CH_3.NH_2.OH.HCl$“, statt $C_6H_3.CH_3.N_2.OH.HCl$.